

# Best Available Copy

- 1-1E NIET NL-

Deutsche Kl.: 39 b5, 47/06

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2041 633

Aktenzeichen: P 20 41 633.5

Anmeldetag: 21. August 1970

Offenlegungstag: 25. März 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 21. August 1969

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 852103

(54)

Bezeichnung: Zu Elastomeren härtbare Massen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter:

Maas, I. M., Dr.; Pfeiffer, W. G., Dr.; Voithenleitner, F., Dr.;  
Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Polmanteer, Keith Earl; Talcott, Thomas Dale;  
Willing, David Nelson; Midland, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

P a t e n t a n w ä l t e

Dr. I. Maas  
Dr. W. Pfeiffer  
Dr. F. Voithenleitner

2041633

8000 München 23  
Ungererstraße 25  
Telefon: 39 02 36

---

DC 1672

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, V.St.A.

Zu Elastomeren härtbare Massen

Die Erfindung betrifft eine Siloxanmasse, die durch Reaktion von Si-H-Gruppen mit Si-CH=CH<sub>2</sub>-Gruppen zu einem elastomeren Produkt härtbar ist.

Viele technischen Produkte auf Basis von Organosiliciumverbindungen sind so beschaffen, daß sie leicht in eine gewünschte Form gebracht oder auf ein gewünschtes Gebiet aufgebracht werden können, worauf das leicht verarbeitbare Material anschließend gehärtet wird, damit es seine gewünschte Konfiguration behält. Beispielsweise werden Polyorganosiloxanelastomere gewöhnlich als formbare Massen geliefert, die von dünnen Pasten bis zu steifen plastischen teigartigen Massen reichen. Diese Stoffe werden durch Verfahren wie Formpressen und Extrudieren geformt, worauf das geformte Erzeugnis durch Härten, eine Methode, die bei Anwendung auf ein Elastomeres häufig als Vulkanisation bezeichnet wird, in den Kautschukzustand übergeführt wird. Das Erzeugnis behält dann

seine gewünschte Form oder strebt danach, wenn es deformiert wird, in seine vulkanisierte oder gehärtete Gestalt zurückzukehren.

Die Härtungsmethoden, die für Organosilicummassen angewandt werden, können in zwei Klassen unterteilt werden. Zu der ersten Klasse gehören Härtungen, die spontan bei Raumtemperatur erfolgen, beispielsweise durch Härtungssysteme, wie sie in den USA-Patentschriften 2 833 742, 2 843 555, 2 902 467, 2 934 519 und 2 999 077 beschrieben sind. Die zweite Klasse bilden Härtungsmethoden, die die Bildung von freien Radikalen, gewöhnlich unter Erwärmen zur Aktivierung der Härtungsreaktion erfordern, zum Beispiel organische Peroxide und die verschiedenen Schwefelhärtungsmittel, die häufiger in Verbindung mit organischem Kautschuk verwendet werden.

Die Organosilicummassen, die spontan bei Raumtemperatur härten, weisen meistens niedrigere Viskosität auf, so daß sie mit einem Minimum an Geräten von Hand in die zur Härtung gewünschte Anordnung gebracht werden können. Die bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Massen brauchen zur Härtung nicht erwärmt zu werden und können daher an Stellen eingesetzt werden, an denen Einrichtungen zum gesteuerten Erwärmen praktisch nicht anwendbar sind. Die bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Massen sind daher sehr erwünschte Produkte. Da die bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Massen gewöhnlich niedrigere Viskosität haben, sind die Molekulargewichte der zugrundeliegenden Polymeren niedrig. Auf dem Gebiet der Siliconkautschuke besteht allgemeine Übereinstimmung darüber, daß niedermolekulare Grundpolymere im Vergleich zu den höhermolekularen Grundpolymeren schlechtere physikalische Gesamteigenschaften ergeben. Die niederviskosen, bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Siliconkautschuke weisen also im allgemeinen

schlechtere physikalische Eigenschaften auf als die Siliconkautschuke, die aus hochmolekularen Kautschuken hergestellt und unter Anwendung von Wärme und organischen Peroxiden gehärtet werden. Aus diesem Grund ist es schwierig, eine härtbare Siliconkautschukmasse zu erhalten, die niedere Viskosität zur leichteren Handhabung aufweist und zu einem Siliconkautschuk mit physikalischen Eigenschaften härtet, die den Eigenschaften von Siliconkautschuken vergleichbar sind, welche mit organischen Peroxiden gehärtet sind.

Erfindungsgemäß werden diese Schwierigkeiten durch eine Masse beseitigt, bei der niedermolekulare Grundpolymere Verwendung finden und die zu einem Produkt mit verbesserten physikalischen Eigenschaften härtet.

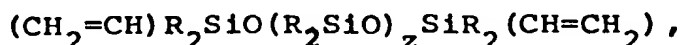
Gegenstand der Erfindung ist eine Siliconkautschukmasse, die im wesentlichen aus (A) einem Polydiorganosiloxan mit zwei Vinylresten pro Molekül, in dem kein Siliciumatom mehr als einen daran gebundenen Vinylrest aufweist und die übrigen organischen Reste aus Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylresten bestehen, wobei wenigstens 50 % der organischen Reste Methylreste sind, die Polydiorganosiloxanmoleküle Triorganosiloxyendgruppen aufweisen und das Polydiorganosiloxan eine Viskosität von 100 bis 10 000 Centipoise bei 25 Grad C, vorzugsweise 1000 bis 5000 Centipoise bei 25 Grad C, hat, und (B) einer Mischung von siliciumhaltigen Verbindungen mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, worin 0,75 bis 1,25 siliciumgebundene Wasserstoffatome in (B) pro Vinylrest in (A) vorliegen, welche Mischung (B) im wesentlichen aus (1) einer Organosiloxanverbindung mit zwei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylresten als organischen Resten, in der kein Siliciumatom mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom enthält

und die nicht mehr als 500 Siliciumatome pro Molekül aufweist, und (2) einer Organosiloxanverbindung mit 3 bis 10 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylresten besteht, in der an kein Siliciumatom mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom gebunden ist und die nicht mehr als 75 Siliciumatome pro Molekül enthält, wobei in der Mischung (B) wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (1) und wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (2) stammen und wobei die Verbindungen (1) und (2) zusammen 100 Gewichtsprozent Mischung (B) ergeben.

Das Polydiorganosiloxan (A) kann jede Kombination der folgenden Diorganosiloxaneinheiten aufweisen, sofern die Moleküle zwei Vinylreste enthalten, wenigstens 50 % der organischen Reste Methylreste sind und die Viskosität im Bereich von 100 bis 10 000 Centipoise bei 25 Grad C liegt. Solche Diorganosiloxaneinheiten sind beispielsweise Dimethylsiloxan, Diäthylsiloxan, Diphenylsiloxan, Methylphenylsiloxan, Äthylmethylsiloxan, Methylvinylsiloxan, 3,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxan, Äthylvinylsiloxan, Phenylvinylsiloxan, 3,3,3-Trifluorpropylvinylsiloxan, Äthylphenylsiloxan, 3,3,3-Trifluorpropylphenylsiloxan und 3,3,3-Trifluorpropyläthylsiloxan.

Die Triorganosiloxyendgruppen können durch die Formel  $R_3SiO_{1/2}$  definiert werden, worin R einen Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Vinylrest bedeutet.

Die bevorzugten Polydiorganosiloxane (A) sind solche mit Vinylendiorganosiloxyendgruppen, entsprechend der Formel



worin jeder Rest R die oben für die organischen Gruppen

definierten Bedeutungen hat und z einen solchen Wert aufweist, daß die Viskosität 100 bis 10 000 Centipoise bei 25 Grad C beträgt.

Die Polydiorganosiloxane (A) sind allgemein bekannt, und viele davon sind im Handel erhältlich.

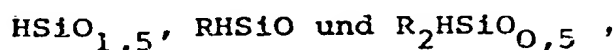
Die Mischung (B) aus siliciumhaltigen Verbindungen mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen besteht im wesentlichen aus (1) einem Organosiloxan mit zwei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und (2) einem Organosiloxan mit 3 bis 10 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül. Die Mischung (B) ist in solcher Menge vorhanden, daß 0,75 bis 1,25 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Vinylrest von Polydiorganosiloxan (A) vorliegen. Vorzugsweise liefert Mischung (B) 0,90 bis 1,10 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Vinylrest des Polydiorganosiloxans (A).

Die Mischung (B) hat eine solche Zusammensetzung, daß wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (1) und wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (2) stammen, wobei die Verbindungen (1) und (2) zusammen 100 Gewichtsprozent der Mischung (B) ausmachen.

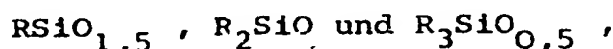
Die verbesserten Eigenschaften, die bei den gehärteten Massen nach der Erfindung festgestellt werden, ergeben sich aus der besonderen Kombination der Bestandteile (A) und (B) und aus der Zusammensetzung der Mischung (B) aus Organosiloxanverbindungen (1) mit zwei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und aus Organosiloxanverbindungen (2) mit 3 bis 10 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül.

Platinkatalysierte härtbare Massen mit Vinylorganosiloxanpolymeren, die durch Siliciumverbindungen mit 3 oder mehr siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül vernetzt werden, sind bekannt. Diese Massen haben jedoch im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Massen, in denen die siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus der Mischung von 2 Arten von Organosiloxanverbindungen stammen, schlechtere physikalische Eigenschaften.

Die Organosiloxanverbindungen (1) enthalten zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül und als organische Reste Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylreste, wobei kein Siliciumatom mehr als 1 siliciumgebundenes Wasserstoffatom aufweist und die Organosiloxanverbindung bis zu 500 Siliciumatome pro Molekül enthalten kann. Die Organosiloxanverbindungen (1) können sich aus Siloxaneinheiten mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, zum Beispiel

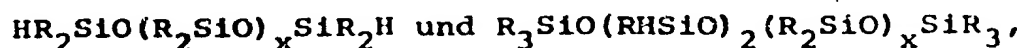


und Organosiloxaneinheiten, zum Beispiel



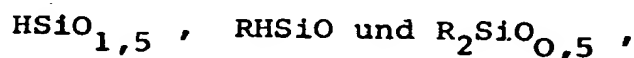
worin R wie oben definiert ist, zusammensetzen. Die Organosiloxanverbindungen (1) können ferner  $\text{SiO}_2$ -Einheiten enthalten.

Die Organosiloxanverbindungen (1) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die bevorzugten Organosiloxanverbindungen (1) sind solche der Formel

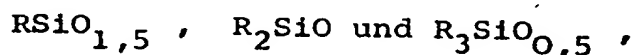


worin R einen Methylrest und x eine Zahl von 0 bis 50 bedeutet.

Die Organosiloxanverbindungen (2) enthalten 3 bis 10 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül und als organische Reste Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylreste, wobei kein Siliciumatom mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom aufweist und die Organosiloxanverbindung (2) bis zu 75 Siliciumatome pro Molekül enthalten kann. Die Organosiloxanverbindungen (2) können sich aus Siloxaneinheiten mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, zum Beispiel



und Organosiloxaneinheiten, zum Beispiel



worin R wie oben definiert ist, zusammensetzen. Die Organosiloxanverbindungen (2) können ferner  $\text{SiO}_2$ -Einheiten enthalten.

Die Organosiloxanverbindungen (2) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die bevorzugten Organosiloxanverbindungen (2) sind solche der Formeln  $\text{R}_3\text{SiO}(\text{HRSiO})_y(\text{R}_2\text{SiO})_w\text{SiR}_3$ ,  $\text{HR}_2\text{SiO}(\text{RHSiO})_y(\text{R}_2\text{SiO})_w\text{SiR}_2\text{H}$ ,  $\text{RSi}[(\text{OSiR}_2)_w\text{OSiR}_2\text{H}]_3$  und  $\text{Si}[(\text{OSiR}_2)_w\text{OSiR}_2\text{H}]_4$ ,

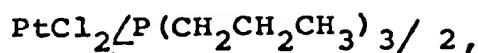
worin R wie oben definiert ist und y eine Zahl von 3 bis 10 und x eine Zahl von 0 bis 40 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich durch Zusatz eines Platinkatalysators härten. Der Platinkatalysator kann die erfindungsgemäßen Massen bei Raumtemperatur härten. Die platinkatalysierten Massen nach der Erfindung können durch Halten der Massen bei tiefen Temperaturen, zum



Beispiel -20 bis -50 Grad C, oder durch Anwendung eines Inhibitors stabilisiert werden. Die Lagerfähigkeit einer bestimmten katalysierten Masse hängt von der Art des Platinkatalysators sowie von den anderen Bestandteilen ab. Lange Lagerzeiten können leicht durch Verwendung eines Inhibitors für den Platinkatalysator erreicht werden.

Der Platinkatalysator kann irgendeiner der Platinkatalysatoren sein, die bekanntermaßen die Addition von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen an siliciumgebundene Vinylreste katalysieren. Der Platinkatalysator kann in jeder der bekannten Formen verwendet werden, die von Platin selbst oder abgeschiedenem Platin auf Trägern wie Kieselsäuregel oder gepulverter Aktivkohle bis zu Platinchlorid, Platinsalzen und Chloroplatinsäure reichen. Jede dieser Formen ist in den erfindungsgemäßen härtbaren Massen wirksam. Eine bevorzugte Form von Platin ist die Chloroplatinsäure entweder in Form des gewöhnlich erhältlichen Hexahydrats oder in der wasserfreien Form wegen ihrer leichten Dispergierbarkeit in Organosiliciumsystemen und wegen ihrer fehlenden Wirkung auf die Farbe der Mischung. Zu weiteren geeigneten Platinverbindungen gehören



Platinbromide, Komplexe aus Platinohalogenid und einem Olefin wie Äthylen, Propylen, Butylen, einem Diorganovinylidisiloxan, Cyclohexen und Styrol,

$\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ , Trimethylplatinjodid,  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ , Hexamethyldiplatin,

$\text{PtBr}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,  $\text{K}[\text{PtBr}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ,  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ ,

$\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ ,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_2$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$ ,

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot [\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2$ ,  $\text{Pt}(\text{OOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2$ ,

$\text{Pt}(\text{CN})_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Pt}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}-\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCH}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_3)$ ,

$\text{PtCl}_2\text{CO}$  und  $\text{PtBr}_2\text{CO}$ . 10 13/1786

Es sollen wenigstens 0,1 Gewichtsteile Platin pro Million Gewichtsteile der Gesamtmenge aus (A) und (B) vorliegen. Da jedoch Verunreinigungen in dem System leicht diese kleine Katalysatormenge vergiften können, werden vorzugsweise 1 bis 20 Teile pro Million (ppm) Platin angewandt. Eine größere Menge des Platins wirkt sich auf die Reaktion nicht nachteilig aus, schlägt sich jedoch in den Kosten nieder, weshalb wirtschaftliche Überlegungen die genannten niedrigeren Mengen als wünschenswert erscheinen lassen.

Der Platinkatalysator kann durch Anwesenheit eines Inhibitors für Platinkatalysatoren inhibiert werden, zum Beispiel durch die aromatischen heterocyclischen Stickstoffverbindungen Pyridazin, Pyrazin, Chinolin, 2,2'-Bichinolin, Bipyridin, Naphthyridin, Chinaldin, Dialkylformamide, Thioamide, Alkylthioharnstoffe und Äthylenthioharnstoff, wie sie in der USA-Patentschrift 3 188 299 beschrieben sind, die Organophosphorverbindungen, die in der USA-Patentschrift 3 118 300 genannt sind, Benzotriazol, wie in der USA-Patentschrift 3 192 181 angegeben ist, die Nitrilverbindungen, die in der USA-Patentschrift 3 344 111 beschrieben sind, die Halogenkohlenwasserstoffe, die in der USA-Patentschrift 3 383 356 genannt sind, die in der USA-Patentschrift 3 445 420 beschriebenen Acetylenverbindungen, die in der USA-Patentschrift 3 453 233 angegebenen Vinylsilazane, die Sulfoxidverbindungen, die in der USA-Patentschrift 3 453 234 angegeben sind, und andere für diesen Zweck bekannte Stoffe. Die Anwendungsarten der Platinkatalysatorinhibitoren, die einzelnen Platinkatalysatorinhibitoren und weitere Einzelheiten über die Platinkatalysatoren sind Abänderungen der Erfindung, die im Rahmen des fachmännischen Könnens liegen.

Außer den beschriebenen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Massen weitere Bestandteile vorliegen. Diese

Bestandteile sind Stoffe, wie sie gewöhnlich in Organosiliciummassen verwendet werden, beispielsweise Füllstoffe wie Ruß, Kieselsäureaerogele, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid, behandelte Siliciumdioxidsorten, Aluminiumoxid, Tonerden, Metalloxide, Metallcarbonate und Metallsilicate. Die verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffe sind in den erfindungsgemäßen Massen zur weiteren Verbesserung der elastomeren Eigenschaften besonders vorteilhaft. Zu weiteren Bestandteilen gehören beispielsweise Pigmente, um dem Produkt bestimmte Farben zu verleihen, Kautschukadditive, zum Beispiel Elastizitätsverbesserer, Weichmacher und dergleichen. Stoffe, von denen bekannt ist, daß sie Platinkatalysatoren vergiften, sollen selbstverständlich ausgeschlossen werden.

Die erfindungsgemäßen Massen können durch Mischen der Bestandteile in jeder gewünschten Weise hergestellt werden. Die Reihenfolge des Mischens ist nicht kritisch. Das Mischen kann durch Walzen, mit einem mechanischen Mischer, von Hand und dergleichen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Massen haben im gehärteten Zustand im Vergleich zu einer gehärteten Masse, die nur aus (A) einem Polydiorganosiloxan mit 2 Vinylresten pro Molekül (2) einer Organosiloxanverbindung mit 3 bis 10 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und einem Platinkatalysator hergestellt ist, verbesserte physikalische Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Elongation, Reißfestigkeit und deren Kombinationen. Die Kombination aus (A), (2) und einem Platinkatalysator ist eine härtbare Masse ähnlicher Art, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die Kombination von (1) und (2) ist für die Erfindung kennzeichnend und wird in einer erfindungsgemäßen Masse zur Erzielung von ähnlichen Elastomereigenschaften wie mit Massen auf Basis von hochmolekularen Kautschuksorten verwendet. Die erfindungsgemäßen Massen

lassen sich jedoch leicht handhaben, da die Viskositäten niedrig sind. Es wird angenommen, daß die verbesserte Zugfestigkeit, Elongation und Reißfestigkeit der gehärteten Masse nach der Erfindung durch eine Kombination von Faktoren bedingt sind, nämlich dem Verhältnis von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen zu Vinylresten, der Verwendung von zwei SiH-Organosiloxanverbindungen, von denen die eine zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül und die andere 3 bis 10 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül aufweist, und der Verwendung eines Polydiorganosiloxans mit zwei Vinylresten pro Molekül.

Die erfindungsgemäßen Massen härten zu elastomeren Stoffen, die auf vielen Anwendungsgebieten für andere Silicon-elastomere Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Massen können als Dichtungsmittel, Verkapselungsmittel, Isoliermittel, Überzugsmittel, für Formteile und dergleichen verwendet werden.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

#### B e i s p i e l 1

Es werden mehrere Mischungen hergestellt, die aus 100 g eines vinyltrimethylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1280 cP bei 25 Grad C und zwei Vinylgruppen pro Molekül und 34,5 g eines pyrogen erzeugten mit Trimethylsiloxygruppen versehenen Siliciumdioxids mit einer Oberfläche von 250 Quadratmeter pro Gramm bestehen. Jede Mischung wird mit Organosiloxanverbindungen in einer Menge versetzt, die die in Tabelle I angegebenen Äquivalente von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro 100 g vinyltrimethylsiloxyendblockiertes Polydimethylsiloxan ergibt. Der prozentuale Anteil der

Äquivalente an siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, der von jeder der beiden Organosiloxanverbindungen stammt, ist in Tabelle I angegeben. Eine in Tabelle I mit 1 bezeichnete Organosiloxanverbindung ist ein Copolymeres aus 20 Molprozent Trimethylsiloxaneinheiten, 30 Molprozent Dimethylsiloxaneinheiten und 50 Molprozent Methylhydrogensiloxaneinheiten mit durchschnittlich 5 siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül. Die andere, in Tabelle I mit 2 bezeichnete Organosiliciumverbindung ist ein dimethylhydrogensiloxanyendblockiertes Polydimethylsiloxan mit durchschnittlich 10 Siloxaneinheiten pro Molekül. 100 g des vinyltrimethylsiloxanyendblockierten Polydimethylsiloxans enthalten 0,0122 Vinyläquivalente. Die erhaltenen Mischungen werden mit 5 ppm Platin pro 100 g vinyltrimethylsiloxanyendblockiertes Polydimethylsiloxan katalysiert. Das Platin wird in Form eines Chloroplatinsäurekatalysators in einem flüssigen Methylsiloxan mit einem Gehalt von 1,26 Gewichtsprozent Platin zugegeben. Nach gründlichem Vermischen der genannten Bestandteile wird jede Mischung von Luft befreit und dann zu Testproben mit den Abmessungen 15,2 cm x 15,2 cm x 0,16 cm vergossen. Jede Probe wird 2 Stunden bei 100 Grad C gehärtet. Die ungehärtete Masse hat eine Viskosität von etwa 300 Poise bei 2 UpM Brookfield-Viskosität.

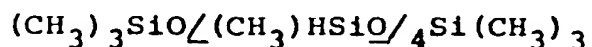
Tabelle I zeigt, daß die Elastomeren mit einer Kombination aus Verbindungen 1 und 2 bessere Eigenschaften als Massen haben, die nur Verbindung 1 zur Vernetzung enthalten. Die Proben zeigen höhere Elongation, und die Reißfestigkeit und Zugfestigkeit nehmen nicht wesentlich ab.

### B e i s p i e l 2

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Verbindung 1 eine in Tabelle II mit 3 bezeichnete Organosiloxanverbindung verwendet wird, die aus einem Copolymer aus 20 Molprozent Trimethylsiloxaneinheiten, 50 Molprozent Dimethylsiloxaneinheiten und 30 Molprozent Methylhydrogensiloxaneinheiten besteht und drei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthält. Die Ergebnisse zeigt Tabelle II.

### B e i s p i e l 3

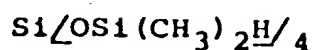
Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Verbindung A eine in Tabelle III mit 4 bezeichnete Organosiloxanverbindung verwendet wird, die aus einer Verbindung der Formel



besteht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle III.

### B e i s p i e l 4

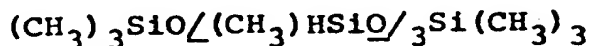
Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle von Verbindung A eine in Tabelle IV mit 5 bezeichnete Organosiloxanverbindung verwendet wird, die aus einer Verbindung der Formel



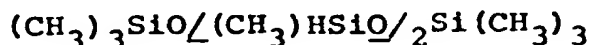
besteht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle IV.

### Beispiel 5

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle der Verbindungen 1 und 2 eine in Tabelle V mit 3 bezeichnete Organosiloxanverbindung der Formel



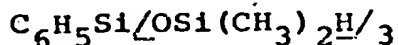
statt Verbindung 1 und eine in Tabelle V mit 7 bezeichnete Organosiloxanverbindung der Formel



statt Verbindung 2 verwendet wird. Die Ergebnisse zeigt Tabelle V.

### Beispiel 6

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß statt Verbindung 1 eine in Tabelle VI mit 8 bezeichnete Organosiloxanverbindung der Formel



verwendet wird. Die Ergebnisse zeigt Tabelle VI.

### Beispiel 7

Zwei Mischungen werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme hergestellt, daß 38,1 g eines pyrogen erzeugten, mit Trimethylsiloxygruppen versehenen Siliciumdioxids mit einer Oberfläche von 400 Quadratmeter pro Gramm anstelle der 34,5 Gramm des pyrogen erzeugten, mit Trimethylsiloxygruppen versehenen Siliciumdioxids mit einer Oberfläche von 250 Quadratmeter pro Gramm

verwendet werden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle VII. In Tabelle VII sind ferner Vergleichswerte für andere Elastomere enthalten.

#### B e i s p i e l 8

Zwei Mischungen werden wie in Beispiel 7 beschrieben hergestellt mit der Ausnahme, daß die Menge des pyrogen erzeugten Siliciumdioxids 48,0 Gramm beträgt. Tabelle VIII zeigt die Ergebnisse in Verbindung mit Vergleichswerten.

#### B e i s p i e l 9

Es werden zwei Mischungen hergestellt, die aus 100 g eines vinyltrimethylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 424 cP bei 25 Grad C und zwei Vinylgruppen pro Molekül und 34,5 Gramm eines pyrogen erzeugten, mit Trimethylsiloxygruppen versehenen Siliciumdioxids mit einer Oberfläche von 250 Quadratmeter pro Gramm bestehen. Jeder Mischung werden Organosiloxanverbindungen mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen zugesetzt, und die Mischung wird wie in Beispiel 1 beschrieben katalysiert und gehärtet. Die Organosiloxanverbindungen mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen sind in Tabelle IX angegeben, die außerdem die Ergebnisse für die Proben Nr. 1 und 2 enthält. 100 g des vinyltrimethylsiloxyendblockierten Polydimethylsiloxans enthalten 0,0200 Vinyläquivalente.

Drei Mischungen werden wie oben beschrieben hergestellt mit der Ausnahme, daß 46 g des pyrogen erzeugten Siliciumdioxids anstelle von 34,5 g verwendet werden. Die Ergebnisse für die Proben 3, 4 und 5 zeigt Tabelle IX.



B e i s p i e l 10

Eine Elastomermasse wird in der gleichen Weise wie Probe Nr. 16 von Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß 25 g 5 Mikron Quarz zugesetzt werden. Das gehärtete Elastomere hat einen Durometerwert auf der Shore A-Skala von 23, eine Zugfestigkeit bei Bruch von  $64,7 \text{ kg/cm}^2$ , eine Elongation bei Bruch von 920 % und eine Reißfestigkeit (Matrize "B") von 35 kg/cm (200 ppi).

Eine weitere Masse wird in der gleichen Weise wie Probe Nr. 16 von Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, daß 50 g 5 Mikron Quarz zugesetzt werden. Das gehärtete Elastomere hat einen Durometerwert auf der Shore A-Skala von 29, eine Zugfestigkeit bei Bruch von  $59 \text{ kg/cm}^2$ , eine Elongation bei Bruch von 750 % und eine Reißfestigkeit (Matrize "B") von 42,8 kg/cm (240 ppi).

T a b e l l e I

Probe	Anteil an SiH- äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	SiH-Äqui- valente aus Verbin- Verbin- dung 1 dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.	
1	0,0108	100	0	40	56,3	370	8,4 (47)
2	0,0125	100	0	32	47,8	440	8,0 (45)
3	0,0125	75	25	29	50,6	510	10,7 (60)
4	0,0127	50,5	49,5	24	63,2	650	11,9 (66)
5	0,0141	50,5	49,5	17	52,1	650	16,1 (90)
6	0,0153	50,5	49,5	18	47,1	630	14,3 (80)
7	0,0110	38,3	61,7	11	38,7	765	14,5 (81)
8	0,0122	38,3	61,7	23	59,1	660	17,9 (100)
9	0,0134	38,3	61,7	26	70,3	670	17,0 (95)
10	0,0110	28,5	71,5	13	45,7	900	16,1 (90)
11	0,0123	28,5	71,5	18	61,2	800	23,2 (130)

2041633  
- 4 -

T a b e l l e I

Probe	zusetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin-    Verbin- dung 1    dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
12	0,0136	28,5	71,5	--		
13	0,0125	25	75	56,3	700	25,0 ( 140 )
14	0,0124	19,5	80,5	73,7	940	25,0 ( 140 )
15	0,0137	19,5	80,5	80,8	900	23,2 ( 130 )
16	0,0126	10,0	90,0	45,7	950	23,2 ( 130 )
17	0,0139	10,0	90,0	91,4	1100	37,5 ( 210 )
				49,2	1050	35,7 ( 210 )

18

2041633

T a b e l l e II

Probe	zugesetzte SiH-Aquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äquivalente aus Verbin- dung 3	Verbin- dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0115	100	0	25	35,2	400	--
2	0,0126	100	0	30	49,2	400	8,9 (50)
3	0,0137	100	0	32	59,8	480	8,6 (48)
4	0,0109	50	50	18	57,6	820	17,9 (100)
5	0,0121	50	50	27	84,3	750	14,3 (80)
6	0,0133	50	50	24	74,2	750	16,1 (90)
7	0,0109	30	70	21	83,5	930	21,4 (120)
8	0,0121	30	70	23	84,3	900	25,0 (140)
9	0,0133	30	70	15	56,3	940	23,2 (130)
10	0,0109	20	80	13	51,3	1100	22,3 (125)
11	0,0121	20	80	17	63,2	1100	30,4 (170)
12	0,0116	10	90	18	77,0	1250	35,7 (200)
13	0,0127	10	90	14	54,8	1300	27,7 (155)

T a b e l l e III

Probe	zugesetzte SiH-Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äquivalente aus Verbindung 4	Verbindung 2	Duro-meter Shore A Skala	Zugfestigkeit bei Bruch, kg/qcm	Elongation bei Bruch, %	Reißfestigkeit (Matrize "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0102	100	0	27	61,2	570	10,4 (57)
2	0,0115	100	0	34	59,8	450	7,3 (41)
3	0,0126	100	0	38	63,2	430	7,7 (43)
4	0,0137	100	0	37	66,8	450	7,5 (42)
5	0,0102	50,7	49,3	17	77,2	950	19,7 (110)
6	0,0115	50,7	49,3	27	80,0	740	11,6 (65)
7	0,0126	50,7	49,3	29	77,2	650	11,3 (63)
8	0,0137	50,7	49,3	24	84,3	800	12,5 (70)
9	0,0102	30,6	69,4	14	65,4	1160	23,6 (132)
10	0,0115	30,6	69,4	26	91,4	850	15,7 (88)
11	0,0126	30,6	69,4	24	97,0	900	23,6 (132)
12	0,0137	30,6	69,4	14	63,2	1180	24,5 (137)
13	0,0115	30	70	20	81,0	910	23,2 (130)
14	0,0126	30	70	22	77,2	850	26,3 (147)
15	0,0137	30	70	12	64,7	1160	23,1 (129)

20

2041633

T a b e l l e IV

Probe	Zugesetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- Verbin- dung 5 dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0115	100	35	56,3	410	11,9 (67)
2	0,0126	100	37	59,8	400	14,3 (80)
3	0,0137	100	37	49,2	330	15,2 (85)
4	0,0149	100	35	63,2	400	15,4 (86)
5	0,0115	50,8	30	75,2	630	11,1 (62)
6	0,0126	50,8	29	77,2	640	10,7 (60)
7	0,0137	50,8	23	81,0	770	14,8 (83)
8	0,0149	50,8	17	75,0	850	19,6 (110)

T a b e l l e V

Probe	zusetzte SiH- äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- dung 3	Verbin- dung 7	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0106	100	0	30	88,0	570	10,2 (57)
2	0,0128	100	0	15	66,8	800	17,5 (98)
3	0,0106	90	10	30	91,4	620	11,6 (65)
4	0,0129	90	10	14	70,3	920	23,2 (130)
5	0,0106	75	25	26	98,3	710	0,36 (2)
6	0,0128	75	25	12	62,6	1050	26,8 (150)
7	0,0106	50	50	22	85,0	870	21,4 (120)

T a b e l l e VI

Probe	zugesetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- dung 8	Verbin- dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch,%	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0114	100	0	25	91,4	820	12,5 (70)
2	0,0114	75	25	19	91,4	1190	29,5 (165)
3	0,0139	50,6	49,4	13	66,8	1100	31,3 (175)
4	0,0114	50	50	18	98,3	1000	23,2 (130)
5	0,0127	50	50	21	97,0	950	21,2 (119)
6	0,0139	50	50	18	77,2	1100	28,6 (160)



T a b e l l e VII

Probe	zugesetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- Verbin- dung 4 dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0115	30	70	16	85,0	1160 24,3 (136)
2	0,0126	30	70	15	91,0	1180 26,4 (148)
Beisp. 3, 2	0,0115	100	0	34	59,8	450 7,3 (41)
Beisp. 3, 3	0,0126	100	0	38	63,2	430 7,7 (43)
Beisp. 3, 13	0,0115	30	70	20	81,0	910 23,2 (130)
Beisp. 3, 14	0,0126	30	70	22	77,2	850 26,3 (147)

T a b e l l e VIII

Probe	zugesetzte SiH-Aquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Aquivalente aus Verbin- dung 4	Verbin- dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Mat- rize "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0115	30	70	22	90,0	1030	26,6 (149)
2	0,0126	30	70	16	70,3	1200	28,1 (157)
Beisp. 3, 2	0,0115	100	0	34	59,8	450	7,3 (41)
Beisp. 3, 3	0,0126	100	0	38	63,2	430	7,7 (43)
Beisp. 3, 13	0,0115	30	70	20	81,0	910	23,2 (130)
Beisp. 3, 14	0,0126	30	70	22	77,2	850	26,3 (147)

T a b e l l e IX

Probe	zugesetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- Verbin- dung 4 dung 2	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch,%	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
Beisp. 3, 1	0,0102	100	0	27	570	10,2 (57)
Beisp. 3, 2	0,0115	100	0	34	450	7,3 (41)
Beisp. 3, 3	0,0126	100	0	38	430	7,7 (43)
Beisp. 3, 4	0,0137	100	0	37	450	7,5 (42)
Beisp. 3, 13	0,0115	30	70	20	910	23,2 (130)
Beisp. 3, 14	0,0126	30	70	22	850	26,3 (147)
Beisp. 3, 15	0,0137	30	70	12	1160	23,1 (129)
1	0,0186	30	70	16	930	14,7 (82)
2	0,0214	30	70	20	860	12,0 (67)
3	0,0180	30	70	14	1070	37,9 (212)
4	0,0202	30	70	26	780	21,6 (121)
5	0,0224	30	70	13	1100	25,2 (141)

T a b e l l e X

Probe	zusetzte SiH- Äquivalente pro 100 g Vinylpolymer	% SiH-Äqui- valente aus Verbin- dung 6	Verbin- dung 7	Duro- meter Shore A Skala	Zugfestig- keit bei Bruch, kg/qcm	Elonga- tion bei Bruch, %	Reißfestig- keit (Matri- ze "B") kg/cm p.p.i.
1	0,0115	50	50	20	90,0	950	23,2 (130)
2	0,0127	50	50	23	94,8	950	19,7 (110)
3	0,0139	50	50	15	84,3	1150	24,1 (135)
Beisp. 5, 2	0,0128	100	0	15	56,3	800	17,5 (98)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Siliconkautschukmasse, gekennzeichnet durch

(A) ein Polydiorganosiloxan mit zwei Vinylresten pro Molekül, in dem an kein Siliciumatom mehr als ein Vinylrest gebunden ist, und die übrigen organischen Reste aus Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und 3,3,3-Trifluorpropylresten bestehen, wovon wenigstens 50 % Methylreste sind, dessen Moleküle Triorganosiloxyendgruppen aufweisen und das eine Viskosität von 100 bis 10 000 Centipoise bei 25 Grad C hat, und

(B) eine Mischung aus siliciumhaltigen Verbindungen mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen, wobei 0,75 bis 1,25 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Vinylrest von Komponente (A) vorliegen und wobei Mischung (B) im wesentlichen aus

(1) einer Organosiloxanverbindung, die zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthält und deren organische Reste aus Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylresten bestehen, wobei an kein Siliciumatom mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom gebunden ist und die Organosiloxanverbindung (1) nicht mehr als 500 Siliciumatome pro Molekül enthält, und

(2) einer Organosiloxanverbindung, die 3 bis 10 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthält und deren organische Reste aus Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylresten bestehen, wobei an kein Siliciumatom mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom gebunden ist und die Organosiloxanverbindung (2) nicht mehr als 75 Siliciumatome pro Molekül enthält, besteht,

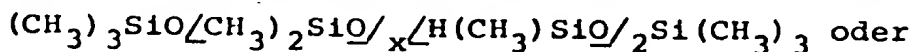
wobei in Mischung (B) wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (1) und wenigstens 10 % der siliciumgebundenen Wasserstoffatome aus Verbindung (2) stammen und Verbindung (1) und (2) 100 Gewichtsprozent von Mischung (B) ausmachen.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Platinkatalysator enthält.

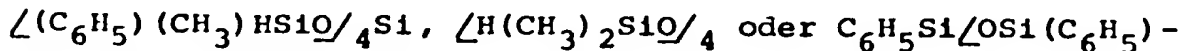
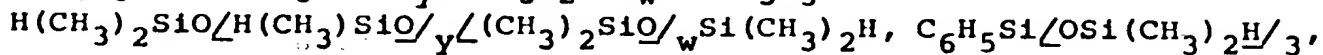
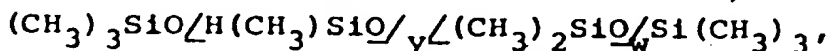
3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Siliciumdioxidverstärkungsmittel enthält.

4. Masse nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Platinkatalysator und einen Inhibitor für den Platinkatalysator enthält.

5. Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindung (1)



$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}/(\text{CH}_3)_2\text{SiO}/_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  und als Verbindung (2)



$(\text{CH}_3)\text{H}/_3$  enthält, worin x einen mittleren Wert von 0 bis 50, w einen mittleren Wert von 0 bis 40 und y einen mittleren Wert von 3 bis 10 hat.

6. Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (A) ein vinyldimethylsiloxylendblockiertes Polydimethylsiloxan ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**